Zur Kenntnis

der

organischen Mercuri-Verbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 1. Juni 1904

von

Samuel James Manson Auld

aus Kilmarnock (Schottland).

ACAD. [illegible] BIBL.

Würzburg.

C. J. Beckers Universitäts-Buchdruckerei.

1904.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* vom November 1902 bis Juli 1903 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg, und von Oktober 1903 bis April 1904 im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Gern erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch*

an dieser Stelle für die mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen gewährte Unterstützung. Ihm und

Herrn Professor Dr. *J. T. Hewitt*

danke ich herzlich für das mir während meiner Studienzeit in reichem Masse bewiesene Wohlwollen

A.

Ueber Verbindungen aus Quecksilberoxyd und Ketonen.

Allgemeiner Teil.

Quecksilberverbindungen aus alifatischen Ketonen, namentlich aus Aceton, sind schon seit längerer Zeit beobachtet und auch z. T. schon analysiert worden. Im allgemeinen sind diese Körper aber von komplizierter Zusammensetzung und wegen ihrer Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer zu untersuchen. Dies gilt z. B. für die Verbindungen aus Aceton und Quecksilbersulfat von den Formeln $2HgSO_4 . 3HgO . CO(CH_3)_2$ [1]) und $5HgSO_4$ $5HgO$ $3CO(CH_3)_2$ [2]).

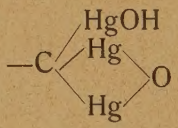
Auch aus Quecksilberoxyd und Aceton sind bei Anwesenheit von Alkali verschiedene komplizierte und schwerlösliche Verbindungen zuerst von *Reynolds* [3]) beobachtet worden. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in Aceton bei Anwesenheit geringer Mengen von Natronlauge; die Lösung gelatiniert leicht zu

---

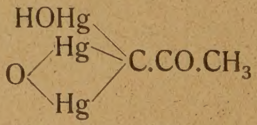
1) Biilmann, Berl. Ber. 35. 2584 (1902).
2) Oppenheimer, Berl. Ber. 32. 986 (1899).
3) Zeit. für Chemie. 1871. 254.

einer stärkeähnlichen Masse, die nach *Reynolds* durch Dialyse gereinigt, der Formel $2C_3H_6O+3HgO$ entspricht. Auch rotes Quecksilberoxyd erzeugt dieselbe Verbindung [1].

Endlich ist von den umfassenden Untersuchungen von *K. Hofmann* und *Sand*[2]) über „Mercabide“ für das vorliegende Gebiet die Notiz bemerkenswert, dass das durch Erwärmen von Quecksilberoxyd und Aceton mit überschüssigem Alkali entstehende, ganz unlösliche amorphe Produkt der Formel $C_3H_4Hg_3O_3$ entspricht[3]), also nicht, wie *Reynolds* annahm, mit dem oben erwähnten, von ihm erhaltenen Körper ($2C_3H_5O.3HgO$) identisch ist, — wie bestätigt werden konnte. Wahrscheinlich ist es das echte Mercarbid des Acetons mit dem Rest



welcher in zahlreichen Körpern dieser Art vorkommt, entspricht also der Formel



Es ist danach das Homologe des Aldehyd-Mercarbids

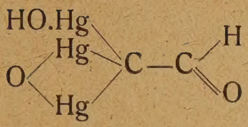
---

[1]) Kutscherow, Berl. Ber. 17. 20.

[2]) Berl. Ber. 31, 1904, 2212; 33, 1325; 36, 3707.

[3]) Berl. Ber. 31. 1904.

In dieser Arbeit ist die Formel allerdings zu $C_3H_7Hg_3O_3$ angegeben, aber offenbar infolge eines Druckfehlers, da eine Verbindung von dieser Formel überhaupt nicht aus Aceton und Quecksilberoxyd abgeleitet werden kann.



das zuerst aus Acetylen und Mercurinitrat erhalten wurde.[1])

Noch nicht näher untersucht worden ist dagegen die oben erwähnte, bei Anwesenheit von wenig Alkali bei gewöhnlicher Temperatur entstehende Lösung von Quecksilberoxyd in Aceton, die im Gegensatz zu allen übrigen derartigen Qecksilberverbindungen eine äusserst leicht lösliche Substanz enthält. *Reynolds* vermutet allerdings bereits in ihr ein Hydrat seiner gelatinösen Verbindung, weil sich letztere aus dieser Lösung leicht abscheiden lässt, konnte aber diese Substanz nicht isolieren, und auch nicht einmal indirekt analysieren, da sie nicht frei von Alkali zu erhalten war, und durch letzteres beim Konzentrieren leicht in die unlösliche Verbindung verwandelt wurde.

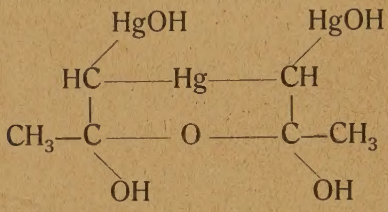
Es gelang jedoch durch Anwendung von Baryt (statt Alkali), die Lösung von Quecksilberoxyd in Aceton ebenfalls herzustellen, sie alsdann durch Kohlensäure vom Baryt zu befreien, sodann diese basenfreie Flüssigkeit durch Abdampfen, ohne Bildung unlöslicher Produkte, von etwaigem Ueberschuss freien Acetons zu befreien und zu einer klebrigen Masse einzudunsten. Letztere liess sich zwar wegen ihrer Hygroskopicität nicht gut direkt analysieren, gestattete aber doch eine Verhältnisanalyse, und enthält danach, ebenfalls gleich der unlöslichen Verbindung von *Reynolds* auf zwei Mol. Aceton drei Mol. Quecksilberoxyd.

---

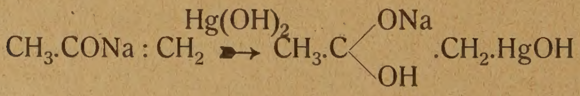
[1]) K. Hofmann, Berl. Ber. 31, 2783.

Dadurch wird die Vermutung, letztere sei ein Anhydrid der ersteren, gestützt.

Die unlösliche Verbindung $2C_3H_6O + 3HgO$ sei in Ermangelung eines kürzeren Namens als Trimercuri-diaceton, die wasserlösliche als Trimercuri-diaceton-Hydrat bezeichnet. Letzteres besitzt wahrscheinlich die Strukturformel:

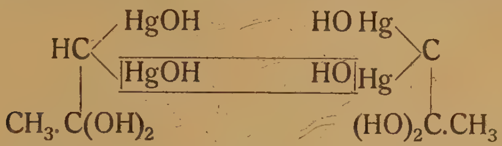


und wird sich etwa folgendermassen bilden: Das Aceton addiert das Quecksilberoxyd in der Form des isomeren ungesättigten Enols oder „Aci-Acetons", in das es sich durch die wasserlöslichen Basen verwandelt. Somit wird sich zunächst folgender Vorgang abspielen:

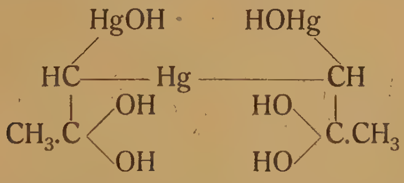


Diese Natriumverbindung des Mercuriaciacetons wird, in Folge des Eintritts der Mercurihydratgruppe —HgOH, eine noch schwächere Säure sein als das Aci-Aceton; sie wird sich also grösstenteils hydrolytisch spalten in Natron und die Verbindung $CH_3.C(OH)_2.CH_2.HgOH$ d. i. in das Hydrat des Mercuriacetons. Letzteres wird sich wieder teilweise unter Wasseraustritt zu Mercuri-aciaceton $CH_3C(OH) : CH.HgOH$ enolisieren, ein zweites Molekül $Hg(OH)_2$ addieren und so die

Verbindungen $CH_3.C\langle{}^{OH}_{ONa}.CH(HgOH)_2$ bezw. (durch nochmalige Hydrolyse) $CH_3.C\langle{}^{OH}_{OH}.CH(HgOH)_2$ bilden. Von diesem Produkt werden endlich zwei Moleküle unter Abspaltung von 1 Mol. $Hg(OH)_2$ reagieren

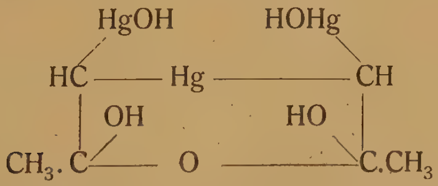


so dass eine Verbindung entsteht, die auf 2 Mol. Aceton 3 Mol. Quecksilberoxyd enthält



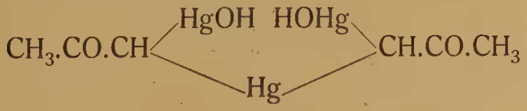
(1)

Wahrscheinlich wird aber auch gleichzeitig noch Wasser abgespalten werden, womit die wasserlösliche Verbindung die Formel (2) enthält.



(2)

Die Formel (2) ist der Formel (1) und auch der ihr verwandten Formel (3)



(3)

vorzuziehen, weil nach (3) die Verbindung noch ein echtes Aceton, bezw. nach Formel (1) dessen Hydrat wäre, und als solches die Ketonreactionen zeigen sollte. Tatsächlich ist aber die Verbindung indifferent gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin, dürfte also deshalb eher der ringförmigen Anhydridformel (2) entsprechen. Auch ist hervorzuheben, dass ähnliche partielle Anhydride bereits bekannt sind, und zwar gerade bei verwandten organischen Mercuri-Verbindungen. Hierher gehören z. B. einige von *Sand*[1]) aus Quecksilberacetat und Ketonen entdeckte Körper, und einige von *Wieland*[2]) bei der Addition von nitrosen Gasen an ungesättigte Verbindungen beobachtete Substanzen, für die der Autor die Namen „Alkyloloxyde" vorschlägt. Nach dieser Nomenclatur wäre die hier behandelte Verbindung „Mono-mercuri-di-methan-monomercurihydroxyd-α-aethyloloxyd„: doch soll sie nicht mit diesem schleppenden Namen, sondern einfach, mit Rücksicht auf ihre empirische Zusammensetzung als „Trimercuri-diacetonhydrat" bezeichnet werden.

Abgesehen von den verschiedenen Möglichkeiten der Anhydrisierung, wäre für die fragliche Verbindung ausser der obigen Structurformel mit unsymmetrischer Substitution zweier Acetonwasserstoffatome durch die Reste HgOH, noch eine zweite Formel mit symmetrischer Substitution möglich; die Substanz konnte also eventuell auch ein Derivat des isomeren Dimercuriacetons

$$HO.Hg.CH_2.CO.CH_2.HgOH$$

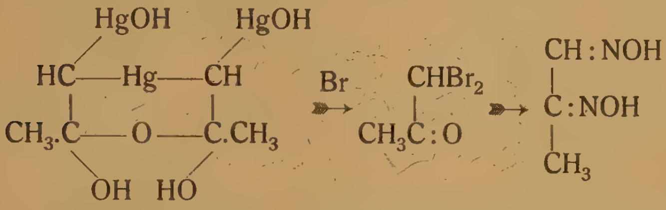
sein. Doch ist die erstere Formel gegenüber der

---

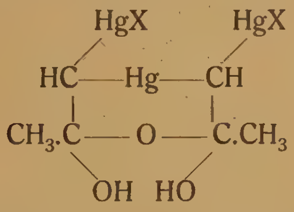
[1]) Berl. Ber. 36, 3699 (1903).

[2]) Ann. der Chemie 328, 154 (1903).

letzteren dadurch nachgewiesen worden, dass das Trimercuri-diacetonhydrat durch Brom (unter Bildung von Mercuribromid) in asymmetrisches Dibromaceton und nicht in symmetrisches Dibromaceton übergeht, da aus dem Bromierungsprodukt durch Hydroxylamin, Methylglyoxim erhalten werden kann.



Von den übrigen Eigenschaften des Trimercuri-diacetonhydrats ist seine Fähigkeit zu erwähnen, mit Halogenwasserstoffsäuren Salze zu bilden. Die fast unlöslichen Haloidsalze entsprechen der Formel:



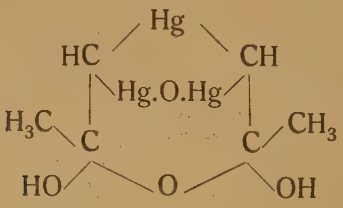
werden aber bereits durch sehr kleinen Säureüberschuss unter Bildung von Aceton und Halogenquecksilber zersetzt.

Sauerstoffsäuren, gleichviel ob starke wie Salpetersäure und Schwefelsäure oder schwache wie Essigsäure, bilden aber keine isolierbare Salze, sondern wenigstens anscheinend direkt die Spaltungsprodukte (Mercurisalze und Aceton), so dass nur solche Säuren, die nicht oder kaum dissociierende Mercurisalze liefern, auch Trimercuridiacetonsalze zu bilden scheinen.

Damit stimmt auch die Existenz eines „Pikrats“ $2C_3H_6O.3HgO + {}^1/_2 C_6H_3N_3O_7 + 3H_2O$ insofern überein, als, wie gezeigt werden wird, auch aus Pikrinsäure und Mercurisalzen ein nicht dissociierendes Mercuripikrat entsteht.

Dass die Salze sich wirklich von dem löslichen Trimercuridiacetonhydrat und nicht von einem anderen verwandten Produkt ableiten, geht daraus hervor, dass sie durch verdünnte Sodalösung primär die wasserlösliche Base regeneriren, die natürlich sekundär durch Ueberschuss des Alkalicarbonats in das *Reynold*sche unlösliche Trimercuridiaceton übergeht.

Diese Verbindung, die also auch aus der wasserlöslichen Substanz durch Hydroxylionen entsteht, wird als deren Anhydrid vermutlich durch Wasserabspaltung aus den zwei an Quecksilber gebundenen Hydroxylgruppen hervorgehen, also der Formel:



entsprechen.

Allerdings bleibt alsdann nicht recht erklärlich, warum die *Reynold*sche Verbindung mit Halogenwasserstoffsäuren keine Salze mehr bildet: man müsste denn den drei Quecksilberatomen in dem durch die Anhydrierung gebildeten Sechsring eine besondere Indifferenz zuschreiben. Möglicherweise ist auch *Reynold*’s Trimercuridiaceton gleichzeitig durch

Polymerisation der wasserlöslichen Substanz entstanden, was diese Eigenschaft auch erklären würde.

Durch Erhitzen von Trimercuridiacetonhydrat mit concentrierter Natronlauge wird das bereits oben erwähnte Mercarbid des Acetons von der Formel $C_3H_4O_3Hg_3$, unter Abspaltung von Aceton erhalten:

$$2C_3H_6O.3HgO \xrightarrow{NaOH} H_2O + (CH_3)_2CO + C_3H_4O_3Hg_3$$

das nicht näher untersucht worden ist.

Mercuriverbindungen aus anderen Ketonen und Acetaldehyd.

Höher molekulare alifatische Ketone, z. B. Propionon und Butyron lösen bei Anwesenheit von Alkali zuerst Quecksilberoxyd auf, geben aber alsdann bald colloidale Fällungen, die *Reynold*'s unlöslicher Verbindung analog zu sein scheinen.

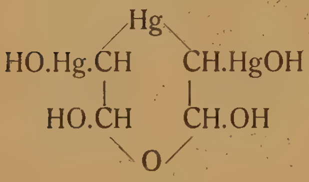
Acetophenon bildet unter ähnlichen Bedingungen nur ein in Wasser unlösliches, Benzophenon gar kein Mercuriderivat, was sicher darauf hinweist, dass nur enolisierbare Ketone, und zwar in ihrer Enolform Mercurioxyd addieren, entsprechend dem oben angenommenen Bildungschema.

In Uebereinstimmung hiermit löst auch Acetaldehyd bei Anwesenheit von etwas Natronlauge Quecksilberoxyd auf, trotz der Angabe *K. Hofmann*s[1]), dass sich hierbei nur Aldehydharz bezw. eine Quecksilberverbindung des letzteren bilden soll. Aus dieser Lösung wird aber rasch eine der *Reynold*schen Acetonverbindung $2C_3H_6O.3HgO$ analoge unlösliche Aldehydverbindung $2C_2H_4O.3HgO$ abgeschieden. Die ursprüng-

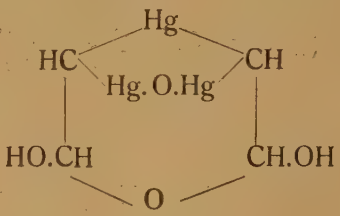
---

[1]) Berl. Ber. 31, 1904 (1898).

liche wasserlösliche Verbindung gibt keine Aldehydreaktionen, entspricht also wohl der Formel (1), die unlösliche sekundäre Verbindung wohl der Formel (2):



(1)



(2)

womit Aldehyd- und Aceton-Verbindung einander vollkommen analog sind.

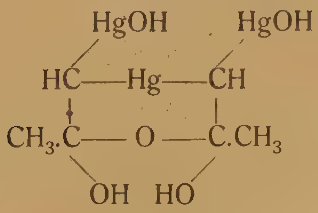
Chloral, als nicht enolisierbares und auch gegen Alkali nicht stabiles Aldehyd liefert natürlich keine Mercuriverbindung.

Experimenteller Teil.

Wird Quecksilberchlorid mit ungenügender Natronlauge, oder frisch gefälltes alkalifreies gelbes Quecksilberoxyd mit Wasser versetzt, und dann Aceton im Ueberschuss zugefügt, so findet keine Reaktion statt. Macht man aber die Flüssigkeit durch Natron deutlich alkalisch, so geht alles in Lösung. Dies bedeutet, dass das Aceton nur in Form des Aci-Aceton-Natriums $CH_3.CONa:CH_2$ Quecksilberoxyd löst.

Beim Stehen dieser alkalischen Lösung scheidet sich langsam der gelatinöse Körper von *Reynolds*, beim Behandeln mit mehr Natronlauge und Erwärmen ziemlich rasch das unlösliche *Hofmann*sche Acetonmercarbid $C_3H_4O_3Hg_3$ aus. Letzteres bildet nach Auswaschen und Trocknen ein gelbliches Pulver, das sich beim Erhitzen bräunt und gegen 300⁰ mit schwacher Explosion zersetzt.

Trimercuri-diacetonhydrat



Das aus 20 gr Quecksilberchlorid gefällte Quecksilberoxyd wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat Alkali- und Chlor- frei geworden ist, und in noch feuchtem Zustande mit einigen Tropfen Barytwasser und 6 ccm Aceton unter Umschütteln versetzt, bis es in Lösung gegangen ist. Alsdann wird der Baryt durch Kohlensäure gefällt und deren Ueberschuss wieder durch einen Luftstrom entfernt. Alsdann filtriert man das Baryumcarbonat ab, und dampft die klare Lösung auf dem Wasserbad ein, wobei sogar nach Verflüchtigung des Acetons nichts ausfällt. Nach vollständigem Abdampfen hinterbleibt eine klebrige syrupartige Substanz, die sich in viel Wasser beim Umrühren wieder klar und fast farblos löst.

Die Substanz selbst ist wegen ihrer Klebrigkeit schwierig in einen zur Analyse geeigneten Zustand zu bringen. Sie wurde im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht.

Analyse:

0,2569 gr gaben 0,2348 gr HgS
0,1948 gr gaben 0,0405 gr H_2O und
0,0610 gr CO_2

Für $C_6H_{12}Hg_3O_8$ berechnet:	gefunden:
Hg = 78,53 %	Hg = 78,78 %
C = 9,42 „	C = 8,54 „
H = 1,55 „	H = 2,31 „
O = 10,50 „	O = 10,37 „

Die Lösung der Verbindung wirkt, nach Versuchen die Herr Prof. *Kunkel* in Würzburg auszuführen die Güte hatte, sowohl innerlich genommen als auch beim

Einspritzen, ausserordentlich giftig. Sie besitzt, ähnlich dem Quecksilberoxyd, ein minimales Leitvermögen.

$T = 18^0$

v	μv
256	0,018
512	0,022

Schwefelwasserstoff schlägt das Quecksilber leicht als Sulfid aus der Lösung nieder, Natronlauge und Jodkalium bilden aber blos das *Reynold* sche Anhydrid. Letzteres entsteht auch langsam beim Stehen der Lösung am Licht, schneller bei Gegenwart von Salzen, und noch schneller von Alkalien; Hydroxylamin, Phenylhydrazin und andere Reagenzen auf Ketongruppen sind ohne Wirkung. Beim Kochen mit Natronlauge wird das Aceton-Mercarbid gebildet unter Abspaltung von Aceton, das im Destillate durch die Jodoformprobe nachgewiesen wurde. Durch überschüssige starke Säure wird die Base unter Bildung von Aceton und Mercurisalz glatt und sehr rasch gepalten. Eine Lösung des Trimercuridiacetonhydrats wurde halbiert. In der einen Hälfte wurde der Gehalt des Quecksilbers als Quecksilbersulfid bestimmt. Die andere Hälfte wurde mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, und die Menge des gebildeten Acetons nach der Methode von *Colischonn*[1]) als Jodoform bestimmt.

20 ccm Lösung gaben		0,0559 gr HgS
20 ccm Lösung gaben	(a)	0,1016 gr CHI_3
	(b)	0,1026 gr CHI_3

[1]) Zeit. f. analyt. Chem. 29, 563.

Für $C_6H_{12}Hg_3O_8$	Hg : C	berechnet	100 : 12,0
		gefunden (a)	100 : 12,2
		(b)	100 : 12,3

In verdünnten Lösungen verläuft diese Spaltung durch Salzsäure in Mercurichlorid und Aceton langsamer, und lässt sich zeitlich durch den Leitfähigkeitsrückgang (in Folge zunehmender Bildung des kaum leitenden Mercurichlorids) verfolgen.

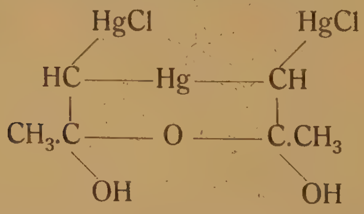
Ein geringer Ueberschuss von $^1/_{40}$ normaler Salzsäure wurde zu der Lösung der Base von $\upsilon = 512$ zugefügt; alsdann wurde gefunden

$T = 18^0$

Minuten	1	1,5	3	6	8	12	25
$\varkappa$	0,002125	2073	2035	2001	1950	1911	1867

Hierbei bildet sich übrigens vor der definitiven Spaltung in Quecksilberchlorid und Aceton,

Trimercuridiaceton-dichlorid



Dieses Salz ist aus konzentrierter Lösung, und bei Vermeidung eines Ueberschusses der spaltend wirkenden Salzsäure leicht zu erhalten.

Versetzt man die Lösung der Base tropfenweise mit verdünnter Salzsäure, so fällt es als Pulver aus, das mit heissem Wasser ausgewaschen werden kann.

Analyse:

0,2409 gr gaben 0,2090 gr HgS
0,3093 gr gaben 0,1103 gr AgCl
0,5642 gr gaben 0,1874 gr AgCl

Für $C_6H_{10}O_3Hg_3Cl_2$ berechnet: gefunden:
Hg = 75,85 % Hg = 75,55 %
Cl = 8,97 „ Cl = 8,98 „ u. 8,82 %

Das Chlorid stellt ein rein weisses Pulver dar, das beim Erhitzen gelblich wird, bei etwa 85° erweicht und gegen 110° schmilzt. Es ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich aber in Pyridin und Anilin.

In Wasser ist es so unlöslich, dass selbst eine etwa $^1/_{6500}$ normale Salzsäurelösung beim Eintropfen in eine ziemlich starke Lösung der Base noch einen Niederschlag erzeugt.

Das Platindoppelsalz $C_6H_{10}O_3Hg_3.PtCl_6$

fällt sofort als ein gelblich brauner Niederschlag beim Zugeben einer salzsauren Platinchloridlösung zu dem in Pyridin gelösten Chlorhydrat aus. Es ist amorph, in allen Mitteln kaum löslich, und verpufft plötzlich bei 178°.

Analyse:

0,2120 gr gaben 0,0356 gr Pt
0,3415 gr gacen 0.0568 gr Pt

Für $C_6H_{10}O_3Cl_6Hg_3Pt$ berechnet: gefunden:
Pt = 17.16 % Pt = 16,79 % u. 16,70 %

Trimercuridiaceton-dibromid

wurde eben wie das Dichlorid dargestellt, und durch Auflösen in Pyridin und Ausfällen mit heissem Wasser

gereinigt. Es bildet sehr kleine weisse Nadeln von Schmelzpunkt 127°, die in warmem Alkohol und Aether, sowie in Pyridin leicht, in den anderen Mitteln aber nur schwer löslich sind.

Analyse:

0,4201 gr gaben 0,0330 gr HgS und 0,1748 gr AgBr

Für $C_6H_{10}O_3Hg_3Br_2$	berechnet:	gefunden:
	Hg = 67,41 %	Hg = 67,43 %
	Br = 17,93 „	Br = 17,61 „

Trimercuridiaceton-dijodid

kann wegen seines leichten Zerfalls durch Säuren unter Abspaltung von Mercurijodid nicht direkt aus der Base und Jodwasserstoffsäure dargestellt werden. Wird aber die Lösung der Base erst mit Jodkaliumlösung und dann mit verdünnter Essigsäure unter Abkühlen versetzt, so entsteht ein schwach gelber Niederschlag, der nach Absaugen und Auswaschen, durch Ausfällen der Pyridinlösung mit Wasser das reine Jodid in Form kleiner Nadeln ergibt, die bei 104° schmelzen. Es ist ziemlich löslich in Alkohol und Aether, aber beinahe unlöslich selbst in heissem Wasser.

Analyse:

0,3240 gr gaben 0,1527 gr AgJ und 0,2285 gr HgS

Für $C_6H_{10}O_3Hg_3J_2$	berechnet:	gefunden:
	Hg = 60,97 %	Hg = 60,80 %
	J = 25,81 „	J = 25,52 „

Das Pikrat

entsteht, wenn die wässerige Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung vermischt, und auf

dem Wasserbad etwas abgedampft wird. Beim Abkühlen scheiden sich kleine gelbe Krystalle aus, welche mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Der Analyse zufolge besitzt das Pikrat, von den Haloidsalzen abweichend, die komplizierte Zusammensetzung:

$$(C_6H_{12}O_5Hg_3)_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH + 6\,H_2O$$

Analyse:

0,2611 gr gaben 0,2033 gr HgS
0,3903 gr gaben 0,2998 gr HgS
0,4036 gr gaben 0,0113 gr H_2O beim Erhitzen
und 0,04863 gr Pikrinsäure

Für $C_{18}H_{27}O_{17}N_3Hg_6 + 6H_2O$

berechnet:		gefunden:	
Hg	= 66,30%	Hg	= 66,75 u. 66,30%
$C_6H_3N_3O_7$	= 12,58 „	$C_6H_3N_3O_7$	= 12,07 „
H_2O	= 2,98 „	H_2O	= 2,98 „

In heissem Wasser ist es ziemlich löslich; die Lösung, die fast gar nicht elektrolytisch dissoziert ist, reagiert normal gegen Schwefelammonium und Natronlauge; die Quecksilberreaktion mit Jodkalium bleibt aber völlig aus.

$T = 25^0$

v	μv
1125	0,042
2250	0,042

Hiernach ist es vielleicht gar kein echtes Salz, sondern eine Oxoniumverbindung.

Mit den übrigen Sauerstoffsäuren bildet die Base keine Salze; wird ihre Lösung vorsichtig mit Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzt, so entsteht keine

Fällung. Dass auch in solchen Lösungen kein Salz vorhanden ist, sondern fast momentan Spaltung in Mercurisalz und Aceton erfolgt, geht daraus hervor, dass die Leitfähigkeit solcher Gemische von Anfang an fast konstant bleibt. So z. B. ergibt sich für (Base $+ HNO_3$) bei 25° und $\upsilon = 256$

Minuten	1	2	5	10	15	30
μv	0,532	536	562	540	541	541

Reduktion der Base.

Mit Natriumamalgam fällt ein graulicher, amorpher, quecksilberhaltiger Niederschlag aus, welcher wegen seiner völligen Unlöslichkeit in allen Mitteln nicht weiter untersucht wurde. Nach dem Ausäthern der Flüssigkeit und Abdampfen der Aetherschicht wurde in kleiner Menge eine krystallinische Substanz erhalten, die kein Quecksilber mehr enthielt und bei 32—33° schmolz, also danach Pinakon zu sein schien.

Durch

Einwirkung von Halogenen

auf Trimercuridiacetonhydrat entstehen Quecksilberhaloide, und assymmetrische Dihalogenacetone. Diese Reaktion lässt sich am besten bei Anwendung von Brom verfolgen: Eine Lösung von Brom in Bromkalium wurde allmählich zu der wässrigen Lösung der Base unter häufigen Umschütteln zugefügt. Es entstand zuerst ein weisser Niederschlag, der sich durch den Schmelzpunkt 126° als das Dibromid nachweisen liess, und bei weiterem Zusatz der Bromlösung wieder verschwand. Alsdann wurde die Quecksilberbromid enthaltende Lösung mit Wasserdampf destilliert. Das

übergegangene Oel besass den scharfen Geruch der Halogenketone; 2,2 gr dieses mit Aether gesammelten Oeles wurden in Alkohol gelöst und mit 4.2 gr einer mit Alkali neutralisierten Lösung von Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt. Nach zwölf Stunden war der scharfe Geruch vollständig verschwunden; alsdann wurde angesauert, mit Aether ausgeschüttelt, und beim Abdampfen 0.6 gr einer krystallinischen Substanz erhalten, welche sich aus Wasser in charakteristischen warzenförmigen Aggregaten ausschied, bei 154°—155° schmolz, und hierdurch sowie durch die Analyse sich als Methylglyoxim erwies. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Aus 0,1190 gr 26,8 ccm N_2 (20° und 756 mm)

für $C_3H_6N_2O_2$ berechnet: gefunden:

N = 27,45% N = 27,72%.

Das ursprüngliche Oel ist damit als assymmetrische Dibromaceton $CH_3.CO.CHBr_2$ nachgewiesen worden.

Jod-Jodkalium Lösung

wirkt auf die Base gleichfalls ein; zuerst unter Bildung des Dijodids. Dieses zerfällt bald in Jodquecksilber, das von dem Jodkalium aufgelöst wird, und in Dijodaceton, das beim Eingiessen in Wasser als ein schweres dunkles Oel ausfällt.

Quecksilberverbindung aus Acetophenon.

Wird Acetophenon in Alkohol gelöst und mit wenig Natronlauge zu einer Suspension von gelbem Quecksilberoxyd zugefügt, so findet bei gewöhnlicher

Temperatur keine Reaktion statt. Erst bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird das Quecksilberoxyd in eine schwach gelbe unlösliche Verbindung verwandelt, die mit vielem Wasser ausgewaschen und dann analysirt wurde.

Dieses Produkt enthielt 67,7% Quecksilber, und wurde von Salzsäure in Quecksilberchlorid und Acetophenon gespalten. Da es nicht dem wasserlöslichen Trimercuri-diacetonhydrat, sondern anscheinend dem *Reynold'*schen Anhydrid entspricht, wurde es nicht weiter untersucht.

Benzophenon

bleibt selbst beim Kochen mit Quecksilberoxyd und verdünnter bezw. alkoholischer Natronlauge vollständig unverändert, was Mangels der Enolisierungsfähigkeit dieses Ketones auch zu erwarten war.

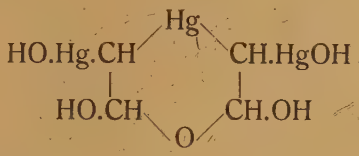
Acetaldehyd und Quecksilberoxyd.

Entgegen der Angabe von *K. Hofmann* wird Quecksilberoxyd von Acetaldehyd in wässriger Lösung im Beisein von Spuren von Alkali fast augenblicklich gelöst. Aus dieser farblosen Lösung scheidet sich rasch beim Stehen, noch schneller beim Erhitzen eine unlösliche Verbindung ab. Die

Wasserlösliche Verbindung

liess sich auch bei Anwendung von Baryumhydroxyd zur Lösung des Quecksilberoxyds nicht isolieren, da sie auch nach dem Ausfällen des Baryts durch Kohlensäure beim Eindunsten sich stets in den unlöslichen Körper verwandelte. Doch ist die Lösung bei 0°

ziemlich haltbar, und erweist sich alsdann durch ihre Gesamtverhalten, namentlich durch ihre Indifferenz gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin und schwefeligesaure Fuchsinlösung als ein völliges Analogon des Trimercuri-diacetonhydrats; sie wird also eine Lösung darstellen von Trimercuri-diacetaldehydhydrat



Zur Darstellung der

unlöslichen Verbindung

wurden 3 ccm einer 50% wässerigen Lösung von Acetaldehyd und eine aus 4 gr Mercurichlorid erhaltene Menge Quecksilberoxyd mit einigen Tropfen Natronlauge kurze Zeit erwärmt. Die so erzeugte Substanz, mit viel kaltem Wasser und verdünnter Essigsäure ausgewaschen, bildet ein feines weisses Pulver, das sich bei ungefähr 100° zersetzt ohne zu schmelzen, und in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, aber leicht von Salzsäure gelöst, bezw. in Acetaldehyd und Mercurichlorid gespalten wird.

Aus einer solchen Lösung fällt Natronlauge zuerst Quecksilberoxyd; dies löst sich dann im Acetaldehyd auf und ergiebt schliesslich wieder den unlöslichen Körper. Letzterer ist Trimercuridiacetaldehyd $2\ C_2H_4O.\ 3\ HgO$, entspricht also dem *Reynold'*schen unlöslichen Trimercuridiaceton.

Analyse:

0,2156 gr gaben 0,2060 gr HgS
0,1519 gr gaben 0,1451 gr HgS

für $C_2H_6O_5Hg_3$ berechnet:	gefunden:
Hg = 81,52 %	Hg = 81,32 und 81,32 %.

Auf der Unlöslichkeit dieses Körpers beruht übrigens eine ganz empfindliche Methode zum

Nachweis von Acetaldehyd.

Die genauesten Resultate gibt die Probe in folgender Weise: Einige Tropfen zehntelnormaler Sublimatlösung werden mit Kalilauge vorsichtig versetzt bis das Gemisch stark alkalisch reagiert. Alsdann werden 2—3 ccm der Aldehydhaltigen bezw. auf Aldehyd zu prüfenden Flüssigkeit hinzugesetzt, und die Mischung kurze Zeit erhitzt. Ist Aldehyd in relativ grossen Mengen vorhanden, (bis zu 1 Teil in 2000 Teilen Wasser), so wird das ursprüngliche Quecksilberoxyd ganz weiss; bei weniger Aldehyd bleibt die Färbung gelblich — doch kann man alsdann beim Vergleich mit einer gleichartigen gekochten Mischung ohne Aldehyd, durch die relative Entfärbung der Suspension 1 Teil Acetaldehyd in 6500 Teilen Wasser noch leicht nachweisen.

Im letzteren Fall kann man auch durch Schütteln der Suspension mit verdünnter Essigsäure das Quecksilberoxyd entfernen, wobei das Trimercuridiacetaldehyd fast ohne Verlust hinterbleibt.

B.

Ueber Mercuriverbindungen von Pseudosäuren, namentlich von Nitrophenolen.

Allgemeiner Teil.

Die Natur der Quecksilbersalze von Pseudosäuren zu studieren, bot namentlich seit Entdeckung der beiden strukturisomeren Mercurisalze der Cyanursäure[1]) ein besonderes Interesse dar. Denn da die „tautomere“ Verbindung $C_3H_3N_3O_3$ zwar nicht in den „Strukturisomeren“ $(CN)_3(OH)_3$ und $(CO)_3(NH)_3$ existiert, aber doch zwei denselben entsprechende Mercuriderivate $(CN)_3(Ohg)_3$ und $(CO)_3(Nhg)_3$ liefert, und somit Mercuriverbindungen immerhin noch leichter als Wasserstoffverbindungen in isomeren Formen zu existieren scheinen, so wäre es denkbar, auch von anderen tautomeren Wasserstoffverbindungen, und zwar namentlich von Pseudosäuren, strukturisomere Quecksilbersalze, oder wenigstens Mercuriderivate mit verschiedener Bindung des Quecksilbers isolieren zu können. Wenn also z. B. $X\langle^{O}_{H}$ die Pseudosäure und

[1]) A. Hantzsch, Berl. Ber. 35 2717 (1902).

X.OH die echte Säure bedeutet, so wären die isomeren Quecksilberverbindungen $X\langle{}^{O}_{hg}$ und X.O hg möglich.

Ferner war es im Falle des Ausbleibens von Isomerie wenigstens von Interesse zu ermitteln, welche Konstitution die nur in einer einzigen Form existierenden Quecksilberderivate besitzen, ob also z. B. Pseudosäuren mit der Gruppe CO—NH, mit Quecksilberoxyd Sauerstoff- oder Stickstoffsalze liefern.

Die Frage nach der Konstitution derartiger „mehrdeutigen" Mercurisalze hat, dank der Untersuchungen von *Pesci*,[1]) *Dimroth*[2]) und namentlich von *H. Ley*[3]) über organische Quecksilberverbindungen, fast stets entschieden werden können, da bekanntlich Quecksilber- Sauerstoffverbindungen, wenigstens wenn sie in Wasser löslich sind, sich durch die bekannten Jonenreaktionen des Quecksilbers, also durch seine Fällbarkeit mit Alkalien als Quecksilberoxyd, und mit Jodkalium als Quecksilberjodid, von den hierdurch nicht angreifbaren Quecksilber- Stickstoff- und Quecksilber-Kohlenstoffverbindungen unterscheiden, die bisweilen nicht einmal durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Strukturisomerie zweier Mercuriderivate nach Art der Quecksilbercyanurate ist allerdings bisher nicht aufgefunden worden; vielmehr bilden alle bisher untersuchte Pseudosäuren mit der Gruppe —CO—NH (also mit einziger Ausnahme der Cyanursäure) nur ein

---

[1]) Zeit. für Anorg. Chem. 15, 208; 17, 276; 32, 227 Gazz. Chim. Ital. 24, 449; 28, 436; 32, 277.

[2]) Berl. Ber. 31, 2154; 32, 758, 35, 2032 und 2853.

[3]) Berl. Ber. 32, 1357; 33, 1010; 35, 1309.

einziges Quecksilberderivat; dasselbe ist in allen Fallen ein Stickstoffsalz mit der Gruppe CO—N.hg.

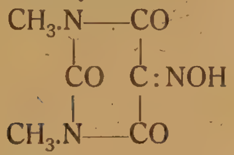
Dies gilt z. B. für Harnsäure und Alkylharnsäuren, Barbitursäure, Violursäure, Methyluracyl, Carbostyril, Benzoylcyanamid u. s. w.

Diese Quecksilber-Stickstoffverbindungen können bei geeigneter Konstitution auch als „Mercurisäuren" auftreten, also Alkalien Salze bilden; so liefert die fast farblose Mercuriviolursäure intensiv farbige Alkali-Mercurivioluratе.

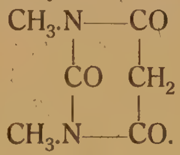
Erst wenn die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome vollständig durch Alkyle vertreten sind, entsteht ein Sauerstoffsalz.

Dies gilt z. B. für

Dimethylviolursäure



Dimethylbarbitursäure



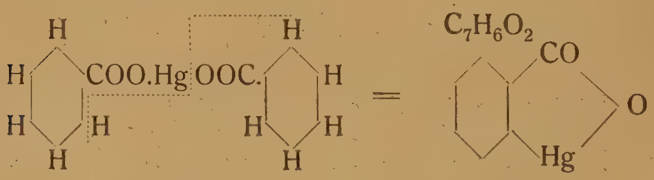
Weniger zu erwarten war es, dass wie schon bekannt [1]) Nitramine (Nitrourethan, Methylnitramin) nicht Stickstoffsalze der Formel R.Nhg.NO_2, sondern stets Quecksilbersauerstoffsalze liefern. Eine sichere Erklärung für dieses abweichende Verhalten kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

Nur von den Quecksilberverbindungen der Ortho- und Para-Nitrophenole, nicht aber der Metanitrophenole, existieren meist zwei durch verschiedene Bindung des Quecksilbers verschiedene, aber auch nicht isomere Mercuriverbindungen.

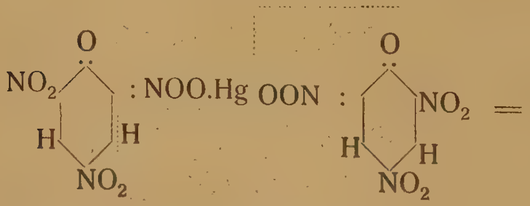
---

[1]) Ley und Kissel, Berl. Ber. 32, 1357 (1899).

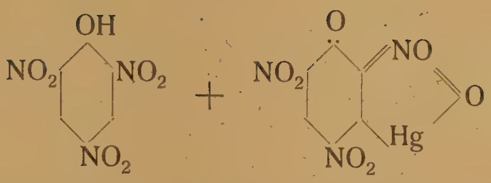
Ortho- und Para-Nitrophenole sowie Di- und Trinitrophenole, nicht aber m-Nitrophenol liefern mit Quecksilberoxyd, bezw. Quecksilberacetat zunächst echte Quecksilbersalze, also Mercurisauerstoffverbindungen. Dieselben verwandeln sich aber, meist beim Kochen mit Wasser, in sehr indifferente Verbindungen, die nicht nur nicht durch Natronlauge und Jodkalium, sondern auch nicht einmal mehr durch Schwefelwasserstoff angegriffen werden, und dem entsprechend gar nicht dissoziert sind. Sie sind danach Quecksilberkohlenstoffverbindungen, und den von *Dimroth*[1]) untersuchten Körpern aus Mercuribenzoat bezw. Salicylat verwandt. Wie z. B. aus 1 Mol Quecksilberbenzoat 1 Mol. freie Benzoesäure und 1 Mol. Mercuribenzoesäure entstehen:



so bildet sich aus 1 Mol. Quecksilberpikrat 1 Mol. freies Trinitrophenol und 1 Mol. Mercuripikrinsäure.



[1]) Berl. Ber. 35, 2870 (1902).



Hiernach sind die Angaben von *Lumière* und *Perrin*[1]), wonach Pikrinsäure und deren Natriumsalz von Quecksilberoxyd überhaupt nicht angegriffen werden soll, als irrig zu berichtigen.

Die sehr schwach sauren Mononitrophenole reagieren zwar mit Quecksilberoxyd nicht oder nur sehr schwierig, scheinen aber doch durch Versetzen ihrer Alkalisalze mit der berechneten Menge von Mercuriacetat zunächst echte Quecksilbersauerstoffsalze, wenigstens in Lösung zu bilden, da diese Lösungen noch Mercurireaktionen geben; durch Kochen verschwinden letztere auch hier, indem Mercurikohlenstoffverbindungen entstehen, ganz ähnlich wie dies *Dimroth* bei anderen Phenolen schon beobachtet hat.

Uebrigens scheinen sich nur von relativ sehr starken Phenolen wie Trinitrophenol, diese zwei Formen isolieren zu lassen, da aus schwächer sauren Phenolen (selbst aus Trichlorphenol) wohl wegen zu weit gehender Hydrolyse, keine festen Quecksilbersauerstoffsalze gewonnen werden konnten.

Die Stellung des im Benzolkern eingetretenen Quecksilbers ist zwar bei dem Trinitrophenolderivat bestimmt: es kann nur eines der zum Hydroxyl in Metastellung befindlichen Wasserstoffatome substituiert

---

[1]) Compt. Rend. 132, 635.

werden; bei den anderen Nitrophenolen sind aber verschiedene Stellen substituirbar. Die Ortsbestimmung geschah nach *Dimroth*; durch Jod oder Brom wurde das Quecksilber eliminiert und substituiert; das entstandene Halogennitrophenol zeigte durch die Stelle des Halogens zugleich die des ursprünglichen Quecksilbers an. Danach tritt beim 2-4-Dinitrophenol und beim Paranitrophenol das Quecksilber in Orthostellung, und beim Orthonitrophenol in die Parastellung.

Die Vorliebe des Quecksilbers, in Ortho- und Para-Stellung zum Phenolhydroxyl einzutreten, zeigt sich auch darin, dass diese Substitution sehr rasch erfolgt, während bei besetzter Ortho- und Parastellung das Quecksilber zwar in Metastellung (bei der Pikrinsäure) aber sehr langsam eintritt.

Nächst dieser Ortsbestimmung war aber noch zu entscheiden, ob die Quecksilberderivate der Nitrophenole sich von echten Nitrophenolen z. B.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix}\right.$$

oder von Aci-Nitrophenolen z. B.

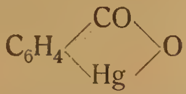
$$C_6H_4\left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix} O \\ NO_2H \end{matrix}\right.\right.$$

ableiten. Dies war bis zu einem gewissen Grade auf Grund der Tatsache möglich, dass alle echten, nicht isomerierbaren Nitrophenolderivate z. B. die Alkyl- und Acylderivate

$$C_6H_2\left\langle\begin{matrix} (NO_2)_3 \\ OR \end{matrix}\right.$$

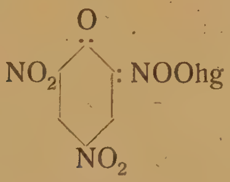
farblos, die Acinitrophenolsalze aber als chinoide Körper farbig sind.

Echtes Mercuripikrat sowie Mercuripikrinsäure sind gelb wie alle Pikrate; sie sind also beide Derivate des chinoiden Aci-Trinitrophenols, der echten Pikrinsäure. Die Mercurikohlenstoffverbindung ist zugleich ein Anhydrid, bei dem sich ähnlich wie bei der Merkuri-Benzoesäure

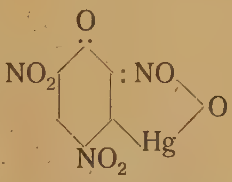


das Quecksilber an der Ringschliessung beteiligt.

Die beiden Verbindungen erhalten danach die Formeln:



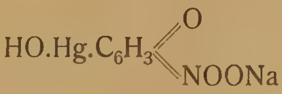
Echtes Mercuripikrat



Mercuripikrinsäureanhydrid.

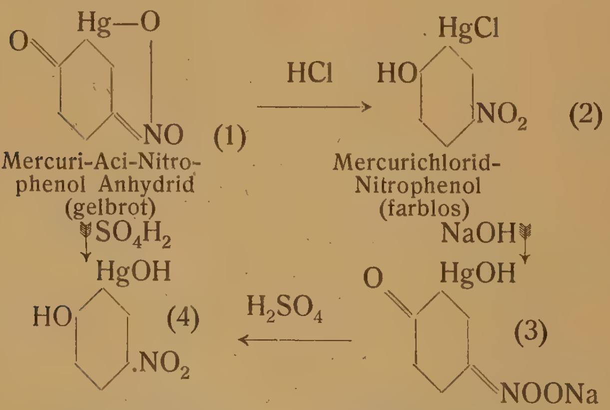
Entsprechende Formeln gelten natürlich auch für die analogen farbigen Mercuriverbindungen aus den anderen Nitrophenolen.

Die Mercuri-Anhydride sind selbst gegen Schwefelwasserstoff und Alkalien ganz indifferent, was wohl eine Folge der Ringbindung des Quecksilbers sein wird. Salze der Mercurihydrat-Acinitrophenole z. B.



kann man also nicht direkt durch Alkalien erhalten; wohl aber indirekt: Durch Sauerstoffsäuren und Salz-

säure, merkwürdigerweise aber nicht durch Bromwasserstoffsäure wird, im Gegensatz zu der *Dimroth* schen Mercuribenzoesäure und -Salicylsäure, der Ring der Mercurianhydride aufgespalten; durch Schwefelsäure entstehen Merkurihydrat-Nitrophenole, durch Salzsäure Merkurichlorid-Nitrophenole und aus beiden durch Alkalien Salze des Mercurihydrat-Nitrophenole. Hierbei findet, wie in den folgenden Formeln ausgedrückt ist, ein dreimaliger Konstitutionswechsel statt. Denn das Anhydrid (1) leitet sich ab vom chinoiden Acinitrophenol; das Chlorid (2) vom echten Nitrophenol, das Salz des Hydrats (3) wieder vom Acinitrophenol, und das freie Hydrat (4) endlich wieder vom echten Phenol:



Mercuri-Aci-Nitrophenol Anhydrid (gelbrot)

Mercurichlorid-Nitrophenol (farblos)

Mercurihydrat-Nitrophenol (farblos)

Mercurihydrat-Aci-Nitrophenolnatrium (orange).

Mit anderen Worten: sowie freie Mercuri-Acinitrophenole mit der Gruppe $X.Hg.C_6H_3\langle{}^{O}_{NOOH}$ entstehen

sollten, verwandeln sie sich, genau wie die meisten Acinitrophenole, in die isomeren echten (farblosen) Nitrophenole $X.Hg.C_6H_3\langle{}^{OH}_{NO_2}$

Dies wird also dadurch angezeigt, dass bei diesen Uebergängen Farbigkeit mit Farblosigkeit wechselt. So sind die Mercurianhydride (1) und die Salze (3) gelb bis tiefrot, die Chloride (2) und die Hydrate (4) farblos oder fast farblos. Auch für den gelösten Zustand gilt ähnliches: Alle Mercurichlorid- und Mercurihydrat-Nitrophenole sind fast nicht löslich in Wasser, leicht aber in den gewöhnlichen organischen Mitteln, und zwar ebenfalls zu farblosen Lösungen.

Die Farbe der Mercuri-Acinitrophenolsalze ist **stets** dunkler als die der entsprechenden quecksilberfreien Acinitrophenolsalze. So ist z. B.

Natrium pikrat	rein gelb	Mercuri-derivat	grünlich gelb
Natrium dinitrophenolat	hellgelb	Mercuri-derivat	orange
Natrium (p) nitrophenolat	gelb	Mercuri-derivat	orangerot
Natrium (o) nitrophenolat	scharlachrot	Mercuri-derivat	tief scharlachrot

Von den freien Nitrophenolen sind bekanntlich einige farbig, obgleich stets sehr viel schwächer als ihre Salze; was wohl so zu deuten ist, dass sie feste Lösungen von (wenig) farbigem Acinitrophenol in viel farblosem echten Nitrophenol darstellen.

Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch fast in gleicher Weise bei den entsprechenden Quecksilber-

verbindungen; auch hier existieren einige schwach farbige (gelbliche) Mercurichlorid- und Mercurihydrat-Nitrophenole (z. B. in der Orthoreihe); diese enthalten also wohl ebenfalls eine gewisse Menge der farbigen „Aci“ Form in fester Lösung.

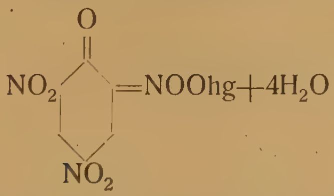
Auch die Natur des Lösungsmittels ändert die Farbe, und damit das Gleichgewicht zwischen den Mercuriderivaten von echten und von Aci-nitrophenolen. So sind die Lösungen in Essigester und Chloroform stets fast farblos, die Pyridinlösungen stets am dunkelsten; erstere enthalten (fast) nur echtes Nitrophenol, letztere, in Folge der basischen Natur des Lösungsmittels, relativ viel Aci-nitrophenol (wohl als Pyridinsalz).

Experimenteller Teil.

Verbindungen aus Trinitrophenol.

Ueber die Quecksilbersalze der Pikrinsäure finden sich ziemlich abweichende Literaturangaben: Nach *Liebig*[1]) besitzt das Salz die Formel $Hg_2[C_6H_2N_3O_7]_2$, nach *Varet* die Formel $Hg(C_6H_2N_3O_7)_2 + 4H_2O$. Diese Divergenz ist darauf zurückzuführen, dass *Liebig* die Quecksilberkohlenstoffverbindung, *Varet* das Sauerstoffsalz beschrieben hat. Letzteres entsteht primär bei tieferer Temperatur, ersteres sekundär beim anhaltenden Kochen.

Echtes Quecksilberpikrat



entsteht am besten nach *Varet*[2]) wenn man 8,4 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd allmählich unter häufigen Umschütteln zu einer Lösung von 18 g

[1]) Beilsteins Handbuch, 688.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. (7) 8, 130.

Pikrinsäure in 800 ccm Wasser bei 80⁰ zugiebt. Die Auflösung erfordert mehrere Stunden. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich das Mercuripikrat in orangefarbigen Nadeln aus, die durch Umkrytallisieren aus Wasser gereinigt werden können.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich, und verhält sich normal gegen die gewöhnlichen Reagenzien auf Mercuriionen, d. h. gegen Natronlauge, Jodkalium und Schwefelwasserstoff.

Analyse:

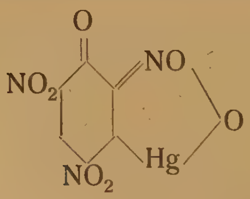
0,1589 gr gaben 0,0493 g HgS

für $C_{12}H_4N_6O_{14}Hg + 4H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Hg=27,47 %	Hg=27,06 %

Kocht man die obige Mischung, es entsteht aus diesem Salz allmählich

Mercuri-Pikrinsäureanhydrid.



Quantitativ ist die Umwandlung erst nach einigen Tagen vollendet; denn erst dann ist die Lösung indifferent gegen Schwefelwasserstoff. Es ist deshalb bequemer, nur einige Stunden zu kochen, und dann die beiden Mercuriderivate zu trennen. Beim Abkühlen scheidet sich nämlich zuerst das Mercurianhydrid aus; es wird abgesaugt, mit Alkohol zum Entfernen von

Mercuripikrat ausgewaschen, und aus Wasser nochmals umkrystallisiert. Es bildet kleine citronengelbe Krystalle, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzen. Die hellgelbe wässerige Lösung reagiert neutral, giebt mit Natronlauge, Jodkalium und Schwefelammonium keine Niederschläge, und besitzt so gut wie kein Leitvermögen:

v	μ
2000	0,250

In allen übrigen Lösungsmitteln ist es etwas, aber stets nur sehr wenig löslich.

Analyse:

0,0727 gr gaben 0,0413 gr HgS

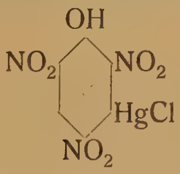
0,1799 „ „ 16 ccm N_2 (18^0 u. 756 mm)

0,0723 „ „ 6,5 ccm N_2 (16^0 u. 757 mm)

für $C_6HN_3O_7Hg$ berechnet:	gefunden:
Hg=49,18%	Hg=49,00%
N=9,83%	N=10,50 u. 10,60%

Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf den Ringkörper entsteht

Mercurichlorid-Trinitrophenol.



Es krystallisiert aus Chloroform in kleinen schwachgelben Krystallen von Schmp. 118^0 und ist in Alkohol und Pyridin mit tiefgelber Farbe leicht,

in Chloroform, aber mit vielhellerer Farbe schwerer löslich.

Die wechselnde Farbintensität ist natürlich durch einen wechselnden Gehalt an der isomeren chinoiden Mercurichlorid - Pikrinsäure $ClHg.C_6H(NO_2)_2\langle{}^{NOOH}_{O}$ bedingt.

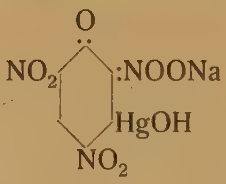
Analyse:

0,2343 gr gaben 0,1166 gr HgS

für $C_6H_2N_3O_7HgCl$ berechnet:	gefunden:
Hg=43,15%	Hg=42,89%

Natronlauge spaltet Chlornatrium ab und bildet das

Natriumsalz der Mercurihydratpikrinsäure



das nach Auswaschen und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schöne gelbe krystallwasserfreie Nadeln bildet, die in Wasser leicht löslich sind und beim raschen Erhitzen verpuffen.

Analyse:

0,2560 gr gaben 0,0127 gr Na[1])

Für $C_6H_2N_3O_8HgNa$ berechnet:	gefunden:
Na=4,92%	Na=4,96%

[1]) Durch Versetzen mit überschüssiger $^1/_{10}$ N.-Salzsäurelösung und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge bestimmt.

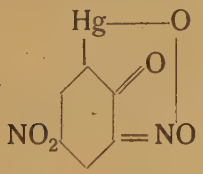
Mercurihydrat-Trinitrophenol

$HOHg . C_6H(NO_2)_3OH$

entsteht durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Salze oder direkt auf das Anhydrid. Es bildet sehr kleine hellgelbe Krystalle, die bei Anwesenheit von Säure ganz farblos werden und von Alkohol oder Aceton auch farblos gelöst werden. Es ist beinahe unlöslich auch in siedendem Wasser.

Verbindungen aus 2,4 Dinitrophenol.

Mercuri-Acidinitrophenol-Anhydrid.



Das aus 2,7 gr Mercurichlorid gefällte und ausgewaschene Quecksilberoxyd wird mit einer wässerigen Lösung von 1,9 gr Dinitrophenol versetzt und 16 Stunden lang auf dem Wasserbad unter beständigem Wasserersatz erhitzt, wodurch sich das Quecksilberoxyd vollständig in die kaum lösliche Mercuriverbindung verwandelt. Sie bildet ein feines gelbes amorphes Pulver, das nach Absaugen und mehrmaligem Auswaschen mit heissem Wasser und Chloroform sich beim raschen Erhitzen plötzlich ohne zu schmelzen zersetzt. Das auf die unten beschriebene Weise gereinigte Produkt ergab bei der Analyse:

aus 0,1810 gr 12,2 ccm N_2 (18° u. 739 mm)
aus 0,1419 gr 0,0596 gr HgS.

Für $C_6H_2N_2O_3Hg$	berechnet:	gefunden:
	Hg=36,49 %	Hg=36,13 %
	N= 7,33 %	N= 7,74 %

Der Körper ist in Wasser und Alkohol nur wenig, in den anderen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin so gut wie nicht löslich. Die wässerige Lösung wird durch Schwefelammonium, Jodkalium und Alkali nicht gefällt, und ist kaum elektrolytisch dissoziert. Die Leitfähigkeitsmessung bei 25° gab

$$\upsilon\ 2000 \quad \mu = 0{,}03.$$

Nur in heissem Pyridin löst es sich; durch Ausfällen mit Aether erhält man die Pyridin-Verbindung

$$O : C_6H_4(NO_2) \langle \frac{NO}{Hg} \rangle O + C_5H_5N$$

die mit viel Alkohol ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Sie ist viel dunkler gelb als die freie Substanz, und in den gewöhnlichen Mitteln, wie das Anhydrid selbst, unlöslich.

Analyse:

0,1385 gr gaben 0,1455 gr CO_2 u. 0,0200 gr H_2O
0,1400 gr gaben 0,1448 gr CO_2 u. 0,0206 gr H_2O
0,1288 gr verloren 0,0220 gr Pyridin bei 170°

Für $C_6H_2N_2O_5Hg + C_5H_5N$

berechnet:	gefunden:
C = 28,80 %	C = 28,44 u. 28,20 %
H = 1,52 %	H = 1,58 u. 1,47 %
C_5H_5N = 17,13 %	C_5H_5N = 17,76 %

Da sie beim Erhitzen das Pyridin verliert und das ursprüngliche Anhydrid regenerirt, so ist letzteres auf diese Weise leicht und ohne Verlust rein zu erhalten.

Dass sich aus Dinitrophenol primär das echte Mercurisalz und erst aus diesem das Anhydrid bildet, zeigt folgender Versuch: Eine wässerige Lösung von 0,45 gr Dinitrophenolnatrium wurde mit 0,3 gr (etwas weniger als 1 Mol.) Mercuriacetat versetzt; beim Kochen ging die Farbe nach einigen Minuten von hellgelb in tief orangerot über, während die Mercurireactionen noch vorhanden waren. Beim weiteren Erhitzen wurde die Lösung wieder zitronengelb; das gleichzeitig ausfallende gelbe Pulver wurde mit viel heissem Wasser ausgewaschen und, getrocknet. Es erwies sich als das Anhydrid, das aber noch nicht völlig rein war.

Analyse:

0,1196 gr gaben 0,0800 gr CO_2 u. 0,0138 gr H_2O

Für $C_6H_2N_2O_5Hg$ berechnet:	gefunden:
C = 18,55%	C = 19,72%
H = 0,53%	H = 1,38%

Die Stellung des eingetretenen Quecksilbers

wurde durch Ueberführung in das entsprechende Bromnitrophenol festgestellt. Das Anhydrid wurde mit Wasser aufgeschämmt und mit Brom-Bromkaliumlösung unter Umschütteln bis zur bleibenden Rötung versetzt.

Nach dem Abfiltrieren des Bromquecksilbers wurde die Lösung mit Essigsäure versetzt, auf dem Wasserbad abgedampft und der Rückstand mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung lieferte beim Stehen kleine gelbe Prismen, die bei 117^0 schmolzen, erwies sich also damit als 2 Brom- 4,6 dinitrophenol. Das Quecksilber hat also die Ortho-Stellung zum Hydroxyl des Dinitrophenols eingenommen.

Mercurichlorid-Dinitrophenol

$$\begin{matrix} (1) & HO \diagdown & & \diagup NO_2(2) \\ & & C_6H_2 & \\ (6) & ClHg \diagup & & \diagdown NO_2(4) \end{matrix}$$

Das Anhydrid wird mit verdünnter Salzsäure sorgfältig bis zur völligen Entfärbung verrieben. Die entstandene Verbindung wird abgesaugt, ausgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur bleibenden schwachen Trübung versetzt. Alsdann scheidet sich langsam ein sehr schwach gelbes krystallinisches Pulver aus, das in allen Mitteln mit Ausnahme von Wasser löslich ist und bei 182^0 unter Schwärzung schmilzt. In Alkohol und Chloroform löst es sich fast, in Essigsäure und Essigester ganz farblos auf.

Analyse:

0,1844 gr gaben 0,0503 gr AgCl und 0,1046 gr HgS

Für $C_6H_3N_2O_5HgCl$	berechnet:	gefunden:
	Cl = 8,50 %	Cl = 8,65 %
	Hg = 47,79 %	Hg = 47,82 %

Ein Acetylderivat konnte nicht dargestellt werden, doch entstand durch dauerndes Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in kleiner Menge ein ganz farbloses Benzoylderivat.

Aus der Quecksilberchloridverbindung bildet sich durch Uebergiessen mit ziemlich konzentrierter Natronlauge unter Abspaltung von Chlornatrium das

Natriumsalz des Mercurihydrat-Aci-dinitrophenols

$$\begin{matrix} O \diagdown & & \diagup NO_2 \\ & C_6H_2 & \\ HOHg \diagup & & \diagdown NOONa \end{matrix}$$

Nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol bildet es schöne kleine orangerote Prismen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Beim starken Erhitzen explodiert es heftig.

0,2207 gr gaben 0,03942 gr Na
0,3550 gr gaben 0,0151 gr H_2O

Für $C_6H_3N_2O_6HgNa + H_2O$

berechnet:	gefunden:
Na = 5,30%	Na = 5,60%
H_2O = 4,10%	H_2O = 4,25%

Durch Salzsäure wird Mercurichlorid-Dinitrophenol wieder zurückgebildet; dagegen entsteht durch Erwärmen mit Sauerstoffsäuren (am besten mit verdünnnter Schwefelsäure) das freie

Mercurihydrat-Dinitrophenol

$$\begin{matrix} (1)HO \diagdown & \\ & C_6H_2(NO_2)_2 \\ (6)HOHg \diagup & \end{matrix}$$

Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol stellt es ein fast farbloses mikrokrystallinisches Pulver dar. Es ist mässig löslich in Alkohol und Essigester, und zwar völlig farblos, leicht löslich in Pyridin mit gelber Färbung. Die Lösungen reagieren gegen Lackmus ganz neutral.

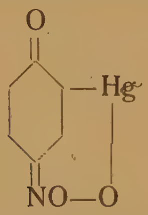
Analyse:

0,1188 gr gaben 0,0682 gr HgS

für $C_6H_4N_2O_6Hg$ berechnet:	gefunden:
Hg=49,75 %	Hg=49,50 %

Verbindungen aus Paranitrophenol.

Mercur-Aci-Paranitrophenolanhydrid



Da Paranitrophenol Quecksilberoxyd nur schwierig löst, konnte das Anhydrid nicht gut direkt aus den Componenten dargestellt werden.

Wurden 3,5 gr Paranitrophenolnatrium in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 3,2 gr Quecksilberacetat versetzt, so schlug beim Erwärmen die gelbe Farbe der Lösung in eine braunrote um; die Quecksilberreaktionen blieben zunächst erhalten, es war also ein echtes Sauerstoffsalz gebildet worden. Beim Kochen fällt aber sehr bald ein gelbes Pulver aus. Das Rohprodukt, abgesaugt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, wog etwa 2,5 g.

Da die Verbindung in Wasser nur etwas, und in allen übrigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin gar nicht löslich ist, wurde sie, wie oben beschrieben, vermittels der Pyridin-Verbindung gereinigt.

Analyse:

0,1451 gr gaben 6,3 ccm N_2(20° u. 735 mm)
0,1130 „ „ 0,0778 gr HgS

für $C_6H_3NO_3Hg$ berechnet: gefunden:

N=4,15% N=4,80%

Hg=59,34% Hg=59,29%

Auch dieses Anhydrid ist ein Nichtelektrolyt, da es auf Mercuriionen nicht reagiert; letztere treten erst nach der Spaltung mit concentrierten Säuren auf.

Die

Pyridin-Verbindung

$C_6H_3NO_3Hg+C_5H_5N$

erhält man beim Verreiben des Anhydrids mit Pyridin oder durch Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Aether als scharlachrotes Pulver, das nur in Alkohol eine gewisse Löslichkeit zeigt. Gegen 185°—190° verliert es das Pyridin und wird wieder gelb.

0,2446 gr verloren 0,0471 gr Pyridin

für $C_6H_3NO_3Hg+C_5H_5N$

berechnet: gefunden:

C_5H_5N=18,99% C_5H_5N=19,25%

Durch Jod wird die Verbindung in Mercurijodid und 2-Jod-Paranitrophenol übergeführt, wodurch die ihr oben zugelegte Formel bewiesen ist. Letzteres stellte nach Reinigen durch Alkohol schöne gelbe Krystalle

dar, und schmolz bei 152⁰. Das von *Busch*[1]) synthetisch dargestellte Produkt schmilzt bei 154⁰—155⁰.

Dass das Quecksilber bei Mononitrophenolen nur in Orthostelle zum Hydroxyl geht, wird auch durch einen Versuch mit 2,6, Dibrom-Paranitrophenol erwiesen. Dieses Phenol mit zwei durch Brom besetzten Ortho-Stellungen wird nämlich weder durch Quecksilberoxyd, noch als Natriumsalz durch Mercuriacetat in eine Mercuriverbindung verwandelt.

Mercurichlorid-Paranitrophenol

$$(2)\ ClHgC_6H_3 \begin{cases} OH\ (1) \\ NO_2\ (4) \end{cases}$$

aus dem Anhydrid durch Spaltung mit Salzsäure dargestellt, ist eine fast farblose Substanz, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 175⁰ schmilzt, und sich in Essigester und Alkohol auch fast farblos löst.

Analyse:

0,1566 g gaben 0,0968 g HgS

für $C_6H_4NO_3HgCl$ berechnet:	gefunden:
Hg=53,55%	Hg=53,25%

Natriumsalz des Mercurihydrat-Aci-Para Nitrophenols

$$(2)HO.Hg.C_6H_3 \begin{cases} O\ (1) \\ NOONa\ (4) \end{cases}$$

wie das Salz aus Dinitrophenol dargestellt, ist leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, und krystallisiert

---

[1]) Berl. Ber. 7, 462.

daraus mit einem halben Moleküle Krystallwasser. Beim Erhitzen wird es zuerst tiefer rot und verpufft dann.

Analyse:

0,2660 gr verloren 0,0610 gr H_2O und
gaben 0,01543 gr Na

für $C_6H_4NO_4NaHg + {}^1/_2\ H_2O$

berechnet:	gefunden:
$H_2O = 2{,}33\%$	$H_2O = 2{,}29\%$
$Na = 5{,}96$ „	$Na = 5{,}80$ „

Freies Mercurihydrat-Paranitrophenol

$$HOHg.C_6H_3 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$$

wird durch Zusatz eines kleinen Ueberschusses von verdünnter Schwefelsäure zur Lösung des Natriumsalzes sofort, oder durch Einleiten von Kohlensäure allmählich ausgefällt. Es wird auch direkt aus dem Anhydrid durch Sauerstoffsäuren gebildet. Selbst aus kochendem Alkohol wird es nur als amorphes Pulver erhalten, das bei 206^0 schmilzt. Die Lösungen in Aceton, Alkohol und Essigester sind ganz farblos, die in Pyridin ist nur sehr schwach gelb.

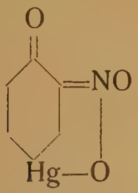
Analyse:

0,1278 gr gaben 0,0840 gr HgS

für $C_6H_5NO_4Hg$ berechnet:	gefunden:
$Hg = 56{,}35\%$	$Hg = 56{,}64\%$

Verbindungen aus Orthonitrophenol.

Mercuri-Aci-Orthonitrophenolanhydrid



Wird 3,7 g Orthonitrophenolnatrium in Alkohol gelöst und unter Umschütteln mit der entprechenden Menge (7 g) Mercuriacetat in wässeriger Lösung vermischt, so fällt sofort ein gelber, beinahe unfiltrierbarer Niederschlag aus, der beim Kochen dunkler uud dichter wird. Er wurde mit viel Alkohol und Wasser ausgewaschen und wegen seiner Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln direkt analysiert.

0,1421 gr gaben 0,1136 gr CO_2 u. 0,0011 gr H_2O

für $C_6H_3NO_3Hg$ berechnet:	gefunden:
C=21,36%	C=21,70%
H=0,87%	H=0,85%

Auch dieses Anhydrid giebt mit Schwefelammonium kein Quecksilbersulfid.

Wird es mit Wasser aufgeschlämmt und Jod-Jodkaliumlösung bis zur dauernd bleibenden Färbung zugegeben, so erhält man nach Abfiltrieren des Jodquecksilbers und Abdampfen des Filtrats ein jodhaltiges Kaliumsalz in prachtvollen roten Nadeln, und aus diesem durch Ansäuern eine mit Wasserdampf nicht flüchtige hellgelbe Substanz vom Schmp. 89°. Sie ist identisch mit dem α-Jodnitrophenol [1]) das in

[1]) Busch, Berl. Ber. 7 462

Beilsteins Handbuch als 5-Jod-2-Nitrophenol angeführt wird.

Da danach die Stellung des Jodatoms in diesem Jodphenol nicht ganz sicher bestimmt ist, wurde das Anhydrid analog noch mit Bromlösung behandelt; alsdann erhält man als Endprodukt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, das bekannte (p) Bromorthonitrophenol vom Schmp. 87—88° in schwefelgelben Nadeln. Das Quecksilber hat demnach also sicher die (p)- Stelle im Orthonitrophenol eingenommen, und das obenerwähnte (α) Jodnitrophenol ist danach auch das Parajodnitrophenol oder 4-Jod-2-Nitrophenol, und nicht, wie angegeben, das 5-Jod-2-Nitrophenol.

Salzsäure bildet aus dem Anhydrid unter Entfärbung

Mercurichlorid-Orthonitrophenol

$$(4)\ ClHg.\ C_6H_3\begin{cases} OH(1) \\ NO_2(2) \end{cases}$$

Durch Auswaschen mit Wasser nnd Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol oder Aceton erhält man es fast in theoretischer Ausbeute in schwach gelblichen Krystallen, die sich in Essigester und Aceton, wenn frisch dargestellt, völlig farblos, aber in Pyridin mit gelber Farbe lösen. In Alkohol und Aether sind sie mässig löslich, in Chloroform unlöslich.

Analyse:

0,2383 gr gaben 0,1500 gr HgS

für $C_6H_4NO_3HgCl$ berechnet:	gefunden;
Hg=53,54%	Hg=53,71%

Das

Natriumsalz des Mercurihydrat-Aci-Orthonitrophenols

$$(4)\ HO.Hg.C_6H_3\langle\begin{matrix}O\ (1)\\ NOONa\ (2)\end{matrix}$$

wird durch Versetzen des Chlorids mit ziemlich concentrierter Natronlauge und Umkrystallisieren des Produkts aus verdünntem Alkohol in Form kleiner, tiefroter, wasserfreier Krystalle erhalten.

Analyse:

0,2120 gr gaben 0,0393 gr Na_2SO_4

ür $C_6H_4NO_4HgNa$ berechnet: gefunden:

Na=6.10% Na=6,00%

Das Kaliumsalz ist noch tiefer gefärbt; Baryum und Calcium-Salz sind orange und schwer löslich.

Das durch Ansäuern gefällte freie

Mercurihydrat-Orthonitrophenol

$$(4)\ HO.Hg.C_6H_3\langle\begin{matrix}OH\ (1)\\ NO_2\ (2)\end{matrix}$$

bildet schwachgelbe Nädelchen, die bei 240°—250° unter Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Aceton mit schwachgelber Nuance, schwerer in heissem Alkohol mit noch hellerer Farbe, und fast unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,1685 gr gaben 0,1090 gr HgS

für $C_6H_5NO_4Hg$ berechnet: gefunden:

Hg=56.35% Hg=55,78%

Quecksilberverbindungen aus Halogenphenolen.

Parabromphenol.

Eine Lösung des Natriumsalzes, durch Zufügen der berechneten Menge verdünnter Natronlauge zu der alkoholischen Lösung des Phenols erhalten, wurde mit weniger als der berechneten Mercuriacetatlösung versetzt; die Mercurireaktionen mit Jodkalium und Schwefelammonium blieben bei gewöhnlicher Temperatur lange erhalten. Beim Erwärmen fiel aber bald eine schwach gefärbte Substanz aus, die keine Quecksilberreaktionen mehr gab. Dieses Mercuribromphenol löste sich in Alkalien, und wurde durch verdünnten Säuren als weisser Niederschlag wieder gefällt.

Parachlorphenol

verhielt sich bei derselben Behandlung fast genau wie Parabromphenol.

2, 4, 6-Tribromphenol

löst ebensowenig wie die anderen Halogenphenole Quecksilberoxyd auf. Mercuriacetat fällt aus der Lösung des Natriumsalzes das krystallinische Sauerstoffsalz, das mit Natronlauge Quecksilberoxyd abspaltet. Letzteres bleibt beim Kochen mit Wasser, wohl weil Ortho- und Para-Stellungen durch Brom besetzt sind, unverändert, und liefert erst beim Erhitzen auf 110^0 unter Abspaltung von Mercuribromid eine graue unlösliche Mercuriverbindung — wohl die eines Dibromphenols.

Quecksilberverbindungen aus anderen Pseudosäuren, besonders aus Ureiden.

Harnsäure

löst frisch gefälltes Quecksilberoxyd in der Kälte nicht, und wird beim Kochen damit reduziert. Jedoch wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Quecksilberacetat ein Mercurisalz als weisser Niederschlag gefällt; da es mit Natronlauge kein Quecksilberoxyd ausscheidet, ist es wenigstens höchst wahrscheinlich ein „Stickstoffsalz“.

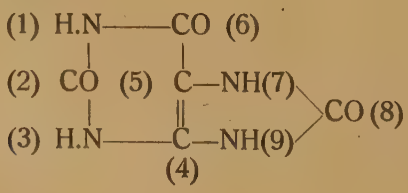
3-Methylharnsäure und 7-Methylharnsäure die gleich den anderen substituierten Harnsäuren von Hrn. Prof. *Tafel* zur Verfügung gestellt wurden, reduzieren zwar Quecksilberoxyd nicht, verhalten sich aber sonst ganz analog, bilden also wohl ebenfalls Stickstoffsalze.

3,7-Dimethylharnsäure

liefert durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Quecksilberacetat ein Stickstoffsalz, das sich — im Gegensatz zu den obigen — in Natronlauge auflöst und durch Zusatz von verdünnten Säuren wieder gefällt wird.

1,3,7-Trimethylharnsäure

wird weder von Quecksilberoxyd noch als Natriumsalz von Mercurisalzen verändert, so dass anscheinend in der Harnsäure



nur die Wasserstoffatome in den Stellen (1), (3) und (7) durch Quecksilber vertreten werden können.

Sog. Pseudoharnsäure = Carbamidomalonylharnstoff

reduziert Quecksilberoxyd leicht beim Erwärmen, ähnlich wie die Harnsäure selbst. Das Mercurisalz, auf dieselbe Weise dargestellt, scheidet sich als feinverteilte Fällung aus, die sich ebenfalls als Stickstoffsalz erwies.

Methyluracil

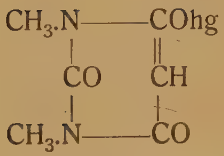
ergiebt sowohl beim Kochen mit Quecksilberoxyd als auch aus dem Natriumsalz mit Mercuriacetat ein amorphes, alkalistabiles Stickstoffsalz.

Barbitursäure

entfärbt Quecksilberoxyd leicht beim Erwärmen; das entstandene Produkt ist mit dem aus Natriumsalz und Mercuriacetat gefällten Salz identisch und stellt ein weisses amorphes Pulver dar, das beim Kochen unverändert bleibt. Dass das Quecksilber hier ebenfalls am Stickstoff gebunden ist, wird bestätigt durch das Verhalten der

Dimethylbarbitursäure.

In dieser sind die beiden Imidwasserstoffatome durch Methyl ersetzt; sie liefert in Folge dessen durch Fällung des Natriumsalzes mit Quecksilberacetat ein Mercurisalz, das mit Natronlauge und Jodkalium reagiert, also ein Quecksilber-Sauerstoffsalz von der Formel



Violursäure

liefert unter denselben Bedingungen wie Barbitursäure nach *Isherwood*[1]) das Dimercuridsalz $C_4HN_3O_4Hg''$ als amorphen, hell fleischfarbigen Niederschlag. Dass in ihm das Quecksilber an Stickstoff gebunden ist, erkennt man aus seinem höchst charakteristischen Verhalten gegen Alkalien. Denn hierbei wird es als „Mercuriviolursäure“ in intensiv farbige Alkalisalze dieser Mercuriviolursäure verwandelt.

Uebergiesst man die fleichfarbige Mercuriverbindung mit Kalilauge, so verwandelt sie sich in ein tief violettes Kaliumsalz, dessen Farbe beim Stehen, viel schneller beim Erwärmen heller wird, aber von rosa bis rosa-violett schwankt, obgleich es anscheinend unter denselben Bedingungen dargestellt worden war.

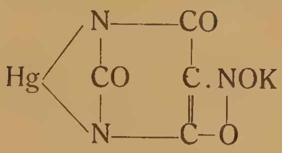
Diese Salze von schwankender Farbennuance gehen jedoch alle nach dem Auswaschen und Abpressen durch Erhitzen auf etwa 110^0 unter Gewichtsverlust in ein und dasselbe hellblaue Salz über. Da auch ihr Gewichtsverlust schwankt, scheint die Verschiedenheit ihrer Farbe durch verschiedenen Wassergehalt hervorgerufen zu werden. Der Gewichtsverlust wird nämlich um so grösser, je tiefer die Farbe des Niederschlags ist. So verlor z. B. ein hellrotes Salz nur 6,9% ein violettes Salz aber 10.05% Wasser.

---

[1]) Inaug. Dissertation Würzburg 1902.

Das hellblaue Salz ist wasserfreies

Kalium-Mercuriviolurat


[1])

Analyse:

a) Aus hellrotem Salz:	0,1340 gr	gaben	0,0283 gr K_2SO_4
	0,3185 „	„	0,2050 „ HgS
b) Aus violettem Salz:	0,7000 „	„	0,1583 „ K_2SO_4
für $C_4N_3O_4HgK$	berechnet:		gefunden:
	K=9,92 %		K=9,48 u. 9,80 %
	Hg=50.91 %		Hg=51,61 %

Das Natriumsalz zeigt dieselbe Eigenthümlichkeiten wie das Kaliumsalz, ist jedoch unbeständiger, da beim Auswaschen anhaltend Natron verliert. Alle diese Alkalisalze der Mercuriviolursäure, gleichviel ob wasserhaltig oder wasserfrei, bilden durch verdünnte Säuren die Mercuriviolursäure wieder zurück.

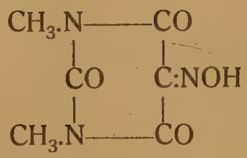
Dimethylviolursäure

verhält sich, wie zu erwarten, fast genau wie Dimethylbarbitursäure; denn die aus Dimethylalloxan und Hydroxylamin dargestellte Substanz reduziert zwar Quecksilberoxyd teilweise beim Kochen, liefert aber durch doppelte Umsetzung ein rotes krystallinisches Sauerstoffsalz, das alle Quecksilberreaktionen giebt.

---

[1]) Zu der nicht sicher festgestellten Structurformel S. Guinchard, Berl. Ber. 32 1723 (1899).

Denn der Formel der Dimethylviolursäure entsprechend



kann sich das Quecksilber nur am Sauerstoff binden.

Saccharin

verhält sich eigenthümlich; obgleich eine ziemlich starke Säure (K=0,38), greift es doch Quecksilberoxyd nicht an. Durch Versetzung der Lösung seines Alkalisalzes mit Mercuriacetat entsteht eine gelatinöse Fällung, die sich in überschüssigem Alkali auflöst und durch Kohlensäure unverändert wieder gefällt wird. Ob es ein Stickstoffsalz darstellt, oder ein Mercurisaccharin, in dem das Quecksilber in den Benzolkern eingetreten ist, wurde nicht entschieden.

Benzoylcyanamid

wirkt, obgleich auch eine recht starke Säure, ebenfalls auf Quecksilberoxyd nicht ein. Die durch doppelte Umsetzung erhaltene weisse amorphe Mercuriverbindung enthält das Metall wahrscheinlich am Stickstoff, da sie durch Natrolauge nicht verändert wird.

Isatin

als Repraesentant von schwachen Pseudosäuren, greift Quecksilberoxyd selbst beim Kochen nicht an: Versetzt man seine Lösung mit der berechneten Menge Natronlauge und fügt Quecksilberacetat hinzu, so wird kein Mercurisalz gebildet, sondern Quecksilberoxyd abgespalten — wohl wegen weitgehender Hydrolyse der Salze.

Carbostyril

liefert in alkoh·lischer Lösung durch Zusatz von Mercuriacetat sofort, durch Zusatz von Mercurichlorid langsam einen dicken Niederschlag, der sich auch direkt durch Kochen von Carbostyril mit Quecksilberoxyd bildet. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol entspricht er der empirischen Formel

$C_{27}H_{19}N_3O_3Hg$:

0,1872 gr gaben 0,0680 gr HgS

0,1752 gr gaben 0,0640 gr HgS

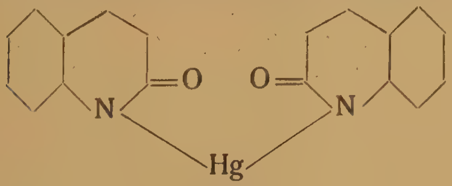
Für $C_{27}H_{19}N_3O_3Hg$ berechnet: gefunden:

Hg = 31,59% Hg = 31,32 u. 31,49%

Diese Formel ist aufzulösen in $(C_9H_6NO)_2Hg +$ C_9N_7NO; die Substanz ist also eine ziemlich feste Doppelverbindung von 1 Mol. Mercuricarbostyril und 1 Mol. Carbostyril. Sie erinnert durch diese Zusammensetzung an ähnliche, von *Pesci*[1]) aus Anilin dargestellte komplizierte Mercuridoppelverbindungen.

Die Substanz wird in merklicher Menge nur von Pyridin und von einer Mischung von Aceton und Chloroform gelöst.

Da sie durch Natronlauge und Jodkalium nicht verändert wird, aber durch Schwefelwasserstoff Quecksilbersulfid liefert, erweist sie sich hiermit als eine Quecksilber-Stickstoffverbindung von der Formel:



. C_9H_7NO

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 15, 212 (1897).

Dass sie von überschüssiger Säure in Carbostyril und Quecksilbersalz gespalten wird, stimmt mit ihrer Natur als Quecksilber-Stickstoffsalz überein. Nicht recht erklärlich ist es aber, dass sie auch von heisser verdünnter Natronlauge gelöst und beim vorsichtigen Ansäuern unverändert wieder ausgefällt wird. Da ferner das Quecksilber aus der alkalischen Lösung durch Schwefelammonium nicht gefällt wird, scheint das Metall seine Funktionen und damit seine Bindung verändert zu haben. Weitere Versuche zur Aufklärung dieses merkwürdigen Verhaltens sind nicht angestellt worden, da es sich hier nur am Nachweis handelte, dass alle Pseudosäuren mit der Gruppe CO-NH analog konstituierte Mercuriverbindungen mit der Gruppe CO-Nhg liefern.

Anhang.

Nach den Angaben von *Claus* und *Merck* [1]) sollen zwei isomere Doppelsalze aus Quecksilbercyanid und Tetramethylammoniumjodid $N(CH_3)_4J \cdot Hg(CN)_2$, ein gelbes und ein farbloses Salz existieren, die sich angeblich auch chemisch dadurch unterscheiden sollen, dass nur aus dem gelben stabilen Salz durch verdünnte Salpetersäure Jodquecksilber gebildet werde.

Um die Natur dieser eigenartigen „Isomerie“ zu ergründen, wurden die Versuche der genannten Autoren zunächst wiederholt. Nach ihren Angaben

[1]) Berl. Ber. 16, 2737.

soll aus der Lösung zuerst das farblose Salz, und alsdann aus der rasch filtrierten Mutterlauge das gelbe Salz auskrystallisieren. Diese Behauptung steht bereits in gewissem Widerspruch zu der Angabe, dass das farblose Salz relativ leicht, das gelbe aber nur in kochendem Wasser merklich löslich sein soll. Bei der Wiederholung ihrer Versuche wurde aber ausschliesslich das farblose Doppelsalz erhalten; ein gelbes Salz konnte durch Stehenlassen oder Kochen der Niederschläge, auch unter vielfach abgeänderten (hier nicht näher beschriebenen) Versuchsbedingungen niemals gewonnen werden; auch nicht durch Erhitzen der berechneten Mengen Quecksilbercyanid und Tetramethylammoniumjodid bis schliesslich auf 200^0, wobei schon Quecksilber und Trimethylamin als Zersetzungsprodukte auftraten.

Das farblose Salz giebt, was nach *Claus* und *Merck* nur für das gelbe Salz gelten soll, Jodquecksilber mit verdünnter Salpetersäure. Hierbei bildet sich allerdings als Zwischenprodukt eine gelbe Substanz, die aber bald Mercurijodid abspaltet.

Ueberhaupt entstehen aus dem farblosen Salz beim Ansäuern zuerst gelbe Niederschläge; dieselbe besitzen aber sehr komplizierte Zusammensetzung, sind also dem farblosen Salz nicht isomer, dürften jedoch vielleicht *Claus* und *Merck* zu der irrigen Annahme verleitet haben, dass ein gelbes isomeres Salz $N(CH_3)_4 J. Hg(CN)_2$ existiert.

Einheitliche gelbe Salze erhält man folgendermassen: Man setzt Tetramethylammoniumjodidlösung zu einer Lösung von Quecksilbercyanid in ver-

dünnter Essigsäure; beim Kochen mit Wasser scheiden sich unter Blausäureentwickelung zwei gelbe Salze ab. Das eine ist tief gelb und in Wasser fast gar nicht löslich, krystallisiert aber aus Aceton in grossen Säulen, die bei 187—188° schmelzen. Das andere, in Wasser etwas lösliche Salz stellt schwach gelbe kleine Krystalle dar, die bei 246° schmelzen und sehr leicht Quecksilberjodid abspalten. Die Salze entsprechen den complicirten Formeln $2N(CH_3)_4J.3HgI_2.HgI(OH)$ und $2N(CH_3)_4J.HgI_2.HgI(OH)$.

Analysen des unlöslichen Salzes:

(1) 0,5109 gr gaben 0,5173 gr AgJ
(2) 0,3342 „ „ 0,3343 „ AgJ u. 0,1455 gr HgS
(3) 0,2522 „ „ 0,2535 „ AgJ u. 0,1100 gr HgS
(4) 0,4310 „ „ 0,4353 „ AgJ
(1) 0,4057 „ „ 5,3 ccm N_2 (18° u. 760 mm)
(2) 0,8542 „ „ 10,0 ccm N_2 (16° u. 762 mm)
(3) 0,6489 „ „ 0,0987 gr CO_2 u. 0,0609 gr H_2O

Gefunden

	1	2	3	4
J	54,60	54,04	54,30	54,58
Hg		37,51	37,90	
C	4,30			
H	1,05			
N	1,50	1,39		

Für $C_8H_{25}N_2J_9Hg_4O$ berechnet:	Mittelwerte aus den Analysen:
J = 54,38 %	J = 54,22 %
Hg = 37,76 „	Hg = 37,95 „
C = 4,30 „	C = 4,55 „
H = 1,05 „	H = 1,18 „
N = 1,45 „	N = 1,33 „

Analysen des etwas löslichen Salzes:

0,1015 gr gaben 0,0990 AgJ u. 0,0385 gr HgS
0,3021 „ „ 0,2950 AgJ u. 0,1155 gr HgS

Für $C_8H_{25}N_2J_5Hg_2O$

berechnet:	gefunden:
J = 52,89%	J = 52,71 u. 52,79%
Hg = 33,33 „	Hg = 32,94 u. 32,90 „

Die Versuche wurden nicht fortgesetzt; es genügte der Nachweis, dass die Angabe von der Existenz zweier isomerer Tetramethylammoniumjodid-Mercuricyanide irrtümlich ist.

Lebenslauf.

Am 25. Juli 1882 wurde ich, Samuel James Manson Auld, evangelischen Bekenntnisses, zu Kilmarnock in Schottland geboren, als Sohn des Ingenieurs David Auld, und seiner Frau Sara, geb. Manson.

Nach anderthalbjährigem Besuche der Kilmarnock Akademie siedelten meine Eltern nach London über; im April 1891 bezog ich die städtische „Elmhurst Road Board School" zu West Ham, welche ich im Herbst 1896 verliess, um die „Peoples Palace Day School" zu besuchen. Diese verliess ich Juli 1899 mit dem Zeugnisse der „School of Science", um mich im „East London Technical College" der Londoner Universität immatrikulieren zu lassen, wo ich den dreijährigen Kurs in Chemie, Physik und Mathematik durchmachte. Während dieser Zeit bestand ich das höchste Examen der staatlichen „Board of Education" in org. und anorg. Chemie; im letzten Jahr arbeitete ich unter Leitung von Prof. *Hewitt* über die Konstitution der Oxyazobenzole, und publizierte zweimal in Gemeinschaft mit ihm im Journ. chem. Soc. 81, 171 und 1202 [1902]).

Im Herbst 1902 bezog ich die Universität Würzburg, wo ich unter Leitung von Prof. *Hantzsch* arbeitete und siedelte im Herbst 1903 mit ihm nach Leipzig über, wo ich Ostern 1904 die vorliegende Arbeit vollendete.

Während dieser Zeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren:

In London: *Bool, Churchill, Hewitt, Lehfeldt, Morriss, Pope.*

In Würzburg: *Beckenkamp, Hantzsch, Ley, Medicus, Reitzenstein, Wien.*

In Leipzig: *Hantzsch, Wiener, Zirkel.*